



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/09354 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. März 1997 (13.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03890 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1996 (04.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 33 269.5 8. September 1995 (08.09.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). RITTER, Helmut [DE/DE]; Roßdomweg 37, D-42111 Wuppertal (DE). JEROMIN, Julia [DE/DE]; Lange Strasse 29, D-42119 Wuppertal (DE). NOLL, Olaf [DE/DE]; Unterhützer Strasse 6, D-42857 Remscheid (DE). BORN, Markus [DE/DE]; Kettelbachstrasse 7a, D-58339 Breckerfeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYMERISATES IN AN AQUEOUS MEDIUM AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERISATEN IN WÄSSRIGEM MEDIUM UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for the production of polymerisates from monomers insoluble in water and monomers optionally soluble in water by radical polymerisation of the monomers in water as the diluting agent, wherein the monomers insoluble in water are used in the form of complexes consisting of (a) cyclodextrins and/or compounds containing cyclodextrin structures, and (b) monomers which are insoluble in water or ethylenically unsaturated and soluble in water up to a maximum of 20 g/l at 20 °C, in the mol ratio (a):(b) of from 1:2 to 10:1, or the monomers are polymerised in the presence of up to 5 mol, in relation to 1 mol of the monomers (b), of cyclodextrins and/or compounds containing cyclodextrin structures. It also relates to the use of the polymerisates as sizing agents for the production of paper, as coating agents, as thickening agents for aqueous systems, as detergent additives and as thickening agents in cosmetic creams or lotions.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in Wasser als Verdünnungsmittel, wobei man die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus (a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und (b) wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20 °C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis (a):(b) von 1:2 bis 10:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert, und Verwendung der Polymerisate als Leimungsmittel für die Papierherstellung, als Beschichtungsmittel, als Verdickungsmittel für wässrige Systeme, als Waschmittelzusatz und als Verdickungsmittel in kosmetischen Cremes oder Lotionen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten in wäßrigem Medium und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel und die Verwendung der Polymerisate als Leimungsmittel für die Papierherstellung, als Beschichtungsmittel, als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme, als Waschmittelzusatz und als Verdickungsmittel in kosmetischen Cremes oder Lotionen.

15

Die radikalische Polymerisation von Monomeren in wäßrigen Lösungen ist von besonderem technischen Interesse. Voraussetzung für eine Lösungspolymerisation der Monomeren ist jedoch, daß sich die Monomeren in dem jeweils eingesetzten Lösemittel auch lösen. So ist es beispielsweise nicht möglich, unpolare Monomere nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser zu polymerisieren. Wasserlösliche Monomere, wie Acrylsäure oder Maleinsäure, werden industriell nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in Wasser hergestellt. Die Copolymerisation von beispielsweise Acrylsäure mit wasserunlöslichen Monomeren ist daher in wäßrigem Medium nicht möglich.

Nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation werden ebenfalls wasserlösliche Monomere radikalisch polymerisiert. Diese Methode versagt allerdings auch dann, wenn größere Mengen an wasserunlöslichen Comonomeren in das Copolymerisat eingebaut werden sollen, weil die wasserlöslichen Monomeren in der wäßrigen Phase und die wasserunlöslichen Monomeren in der Ölphase polymerisieren, so daß praktisch keine Copolymerisation eintritt.

35

Auch bei der Massepolymerisation von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren ist es notwendig, daß die unterschiedlichen Monomeren miteinander verträglich sind, um einheitliche Polymerisate zu erhalten. Dies ist bei Comonomeren mit stark unterschiedlicher Polarität jedoch nicht gewährleistet. Auch bei anderen Polymerisationstechniken wie der Fällungspolymerisation, ist die Unverträglichkeit von wasserunlöslichen Monomeren mit den wäßrigen Medien oftmals ein entscheidender Nachteil.

45 Aus dem Stand der Technik ist außerdem bekannt, daß Cyclodextrine als organische Wirt-Moleküle dienen können und in der Lage sind, ein oder zwei Gastmoleküle unter Ausbildung supramolekularer

Strukturen aufzunehmen, vgl. W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 344 und G. Wenz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 803-822. So sind beispielsweise kristalline Komplexe aus Ethylen und Cyclodextrin bekannt.

5

Aus J. Macromol.Sci.-Chem., A13, 87-109 (1979) sind Einschlußverbindungen von Polymeren bekannt, die durch radikalische Polymerisation von Monomeren in einer β -Cyclodextrinmatrix in Dimethylformamidlösung hergestellt werden. Als Monomere werden Vinylidenchlorid, Methylacrylat, Styrol und Methacrylnitril genannt.

Aus der DE-A-4 009 621 sind schnellabbindende Klebstoffzusammensetzungen auf Basis von α -Cyanacrylaten bekannt, die in α -Cyanacrylaten zumindest partiell lösliche Derivate von Cyclodextrinen enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, wenn man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus

- (a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und
- 30 (b) wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren

im Molverhältnis (a):(b) von 1:2 bis 10:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert.

Als Cyclodextrine kommen die in den oben genannten Literaturstellen beschriebenen α -, β -, γ - und δ -Cyclodextrine in Betracht. Sie werden beispielsweise durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen und bestehen aus 6 bis 9 D-Glucoseeinheiten, die über eine α -1,4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. α -Cyclodextrin besteht aus 6 Glucosemolekülen. Unter Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen sollen Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit reaktiven Verbindungen verstanden werden, z.B. Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid, Umset-

zungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln, z.B. C₁- bis C₂₂-Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Ethylbromid, Butylbromid, Benzylchlorid, Laurylchlorid, Stearylchlorid oder Behenylchlorid und Dimethylsulfat. Eine weitere Modifizierung von Cyclodextrin ist auch durch Umsetzung mit Chloressigsäure möglich. Derivate von Cyclodextrinen, die Cyclodextrinstrukturen enthalten, sind auch durch enzymatische Verknüpfung mit Maltose-Oligomeren erhältlich. Beispiele für Umsetzungsprodukte der oben angegebenen Art sind Dimethyl- β -cyclodextrin, Hydroxypropyl- β -cyclodextrin und Sulfonatopropylhydroxypropyl- β -cyclodextrin. Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin.

15 Zu den Verbindungen der Gruppe (b) zählen wasserunlösliche oder höchstens bis zu 20 g/l in Wasser bei 20°C lösliche ethylenisch ungesättigte Monomere. Beispiele für solche Verbindungen sind C₂- bis C₄₀-Alkylester der Acrylsäure oder C₁- bis C₄₀-Alkylester der Methacrylsäure, wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Pentylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Phenylacrylat und Phenylmethacrylat.

30 Weitere Monomere der Gruppe (b) sind α -Olefine mit 2 bis 30 C-Atomen sowie Polyisobutylene mit 3 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Isobuten-Einheiten. Beispiele für α -Olefine sind Ethylen, Propylen, n-Buten, Isobuten, Penten-1, Cyclopenten, Hexen-1, Cyclohexen, Octen-1, Diisobutylen (2,4,4-Trimethyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Trimethyl-2-penten), Decen-1, Dodecen-1, Octadecen-1, C₁₂/C₁₄-Olefine, C₂₀/C₂₄-Olefine, Styrol, α -Methylstyrol, Polypropylene mit endständiger Vinyl- bzw. Vinylidengruppe mit 3 bis 100 Propyleneinheiten, Oligohexen oder Oligooctadecen.

Eine weitere Klasse von Monomeren der Gruppe (b) sind N-Alkylsubstituierte Acrylamide und Methacrylamide, wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Hexylmethacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, N-Hexadecylmethacrylamid, N-Methacrylamidocaprinsäure, N-Methacrylamidoundecansäure, N,N-Dibutyla-

crylamid, N-Hydroxyethylacrylamid und N-Hydroxyethylmethacrylamid.

Andere Monomere der Gruppe (b) sind Vinylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methylthylidiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether wie Allylmethylether, Allylethylether, Allyl-n-propylether, Allylisobutylether und Allyl-2-ethylhexylether. Außerdem eignen sich als Verbindungen der Gruppe (b) die wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l in Wasser löslichen Ester der Maleinsäure und 15 Fumarsäure, die sich von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, beispielsweise Maleinsäuremono-n-butylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuremonodecylester, Maleinsäuredidodecylester, Maleinsäuremonooctadecylester und Maleinsäuredioctadecylester. Außerdem eignen sich Vinylester von 20 gesättigten C₃- bis C₄₀-Carbonsäuren wie Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylpalmitat, Vinylstearat und Vinyllaurat. Andere Monomere der Gruppe (b) sind Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Isopren und Butadien.

25 Die oben genannte Monomeren der Gruppe (b) können allein oder in Mischung zur Herstellung der Komplexe oder bei der Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt als Monomere (b) in Betracht kommende Verbindungen sind C₂- bis C₃₀-Alkylester der Acrylsäure, C₁- 30 bis C₃₀-Alkylester der Methacrylsäure, C₂- bis C₃₀- α -Olefine, C₁- bis C₂₀-Alkylvinylether, Styrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen. Besonders bevorzugte Monomere (b) sind Methylmethacrylat, Butylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Isobuten, Hexen-1, Diisobuten, Dodecen-1, Octadecen-1, Polyisobutene mit 15 35 bis 35 Isobuten-Einheiten, Styrol, Methylvinylether, Ethylvinylether, Octadecylvinylether oder deren Mischungen.

Als Monomere (b) eignen sich außerdem vernetzend wirkende Monomere, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Solche Verbindungen 40 werden meistens in relativ geringer Menge zusammen mit wasserlöslichen Monomeren verwendet, um wasserquellbare Polymerisate herzustellen. Solche Copolymerisate haben beispielsweise Bedeutung als wasserabsorbierende Polymere. Das Problem hierbei ist, daß 45 man hierfür meistens wasserlösliche Vernetzer verwenden mußte, um einheitliche Polymerisate herzustellen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, auch sehr schwer in Wasser lösliche

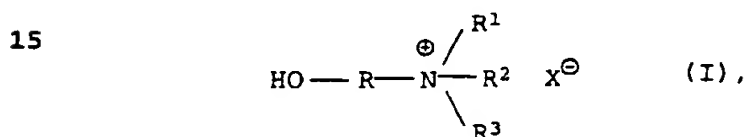
bzw. wasserunlösliche Vernetzer homogen in das entstehende vernetzte Copolymerisat mit einem überwiegenden Anteil an wasserlöslichen Monomeren einzupolymerisieren. Geeignete Vernetzer der Komponente (b) sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylphthalat, Allylvinylether und/oder Diallylfumarat. Die wasserunlöslichen Vernetzer können allein zu Homopolymerisaten oder zusammen mit wasserlöslichen Monomeren zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Falls Vernetzer bei der Copolymerisation von wasserlöslichen Monomeren verwendet werden, beträgt die Menge an Vernetzer, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Mengen an Monomeren, 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%.

Nach den aus dem oben genannten Stand der Technik bekannten Methoden werden Komplexe aus (a) und (b) hergestellt. So kann man beispielsweise ein Cyclodextrin und/oder eine Cyclodextrinstrukturen enthaltende Verbindung und mindestens ein Monomer (b) gemeinsam in einem Lösemittel lösen und die Lösung gegebenenfalls erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösemittels verbleibt ein kristalliner Komplex. Ein Molekül der Verbindungen (a) kann bis zu zwei Moleküle der Monomeren (b) komplexartig gebunden enthalten. Diese Komplexe werden in der Literatur als Wirt/Gast-Komplexe bezeichnet. Die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen enthalten dabei in ihren Hohlräumen das wasserunlösliche Monomer der Gruppe (b).

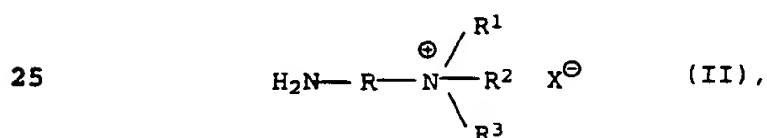
Die Komplexe aus den Verbindungen der Gruppen (a) und (b) können beispielsweise auch dadurch hergestellt werden, daß man die einzelnen Komponenten (a) und (b) in ein Lösemittel einträgt, das beispielsweise nur die Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen löst, nicht dagegen die wasserunlöslichen Monomeren. Durch Erwärmen, Rühren, Ultraschallbehandlung oder anderweitige mechanische oder thermische Maßnahmen kann der Vorgang der Bildung der Wirt/Gast-Komplexe beschleunigt werden. Eine Bildung der Komplexe aus den Verbindungen (a) und (b) ist auch in einem solchen Lösemittel möglich, das nur die Monomeren (b) löst, nicht jedoch die Cyclodextrine. Die Komplexe können auch in Abwesenheit von Löse- und Verdünnungsmittel gebildet werden, wenn die Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen in genügend feiner Verteilung vorliegen und mit den Monomeren (b) in Kontakt gebracht werden. Außerdem ist es möglich, die Monomeren (b) zu verdampfen und über die Gasphase auf die Cyclodextrine einwirken zu lassen. Eine solche Arbeitsweise ist beispielsweise bei der Herstellung von Komplexen aus Cyclodextrinen und niedrig siedenden Monomeren (b) besonders bevorzugt. So kann man beispielsweise Ethylen, Propylen oder Isobuten über fein verteilte Cyclodextrine leiten. Die Bildung der Komplexe kann bei Normaldruck, unter vermindertem Druck oder auch

unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Das Molverhältnis der Komponenten (a):(b) beträgt 1:2 bis 10:1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1:1 bis 5:1.

- 5 Die hydrophoben Monomeren (b) können alleine oder in Mischung untereinander radikalisch polymerisiert werden. Außerdem ist es möglich, mindestens eine Klasse von Monomeren (b) mit wasserlöslichen Monomeren der Copolymerisation zu unterwerfen. Geeignete wasserlösliche Monomere, die im Folgenden als Monomere der Gruppe
- 10 (c) bezeichnet werden, sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel



- in der R = C₂- bis C₅-Alkylen, R¹, R², R³ = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ und
- 20 X[⊖] ein Anion bedeutet. Geeignet sind außerdem Amide, die sich von Aminen der Formel



ableiten. Die Substituenten in Formel II und X[⊖] haben die gleiche Bedeutung wie in Formel I.

- 30
- Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoneopen-
- 35 tylacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylamino-propylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate bzw. basischen Amide, die sich von den Verbindungen der Formel II ableiten, werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren,
- 40 Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X[⊖] für die Verbindungen der Formel I ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternierungsmittel.

- 45 Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe (c) sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinyl-

sulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100 % neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe (c) eignen sich auch Dial-
5 lylammoniumverbindungen, wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid oder Diallylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimida-
10 zolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe (c) sind monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acrylamido-
15 methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, N-Vinylformamid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylate, Alkali- oder Ammoniumsalze der genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren oder Mischungen der Monomeren untereinander. Von besonderer wirtschaftlicher Bedeu-
20 tung ist der Einsatz von Acrylsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Alkalisalze bei der Herstellung von hydrophob modifizierten wasserlöslichen Copolymerisaten.

Um vernetzte Polymerisate herzustellen, die beispielsweise als
25 Superabsorber oder Verdickungsmittel für wässrige Systeme verwendet werden, polymerisiert man mindestens ein Monomer der Gruppe (c), beispielsweise Acrylsäure, mit mindestens einem Komplex aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und mindestens einer Klasse von ver-
30 netztes wirkenden Monomeren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen und in Wasser unlöslich sind. Die Herstellung der vernetzten Polymerisate kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Vernetzern erfolgen, die in Wasser löslich sind und ebenfalls
35 über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Monomere sind beispielsweise N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500
40 ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiolldiacrylat, Hexandiolldiacrylat, Hexandiolldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acryl-
45 säure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylen-diamin, Trimethylolpropandiallylether, Pentaerythrittriallylether

und/oder N,N'-Divinylethylenharnstoff. Die wasserlöslichen Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren, verwendet.

5

Die Polymerisation der wasserunlöslichen Monomeren und gegebenenfalls der wasserlöslichen Monomeren erfolgt nach Art einer Lösungs- oder Fällungspolymerisation in einem wäßrigen Medium, vorzugsweise in Wasser. Unter wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbaren organischen Flüssigkeiten verstanden werden. Mit Wasser mischbare organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte C₁- bis C₂₀-Alkohole, Essigsäureester von Glykolen und Polyglykolen, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen der genannten Lösemittel. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

Die Lösungs- bzw. Fällungspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 200, vorzugsweise 35 bis 140°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß zu. Die Monomeren und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen auch im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muß.

35

Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxidester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxydisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azo-

bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Auch die Anwendung der bekannten Redoxkatalysatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschub angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxkatalysatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxkatalysatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Iso-
butyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykolelessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat eingesetzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%.

Die Polymerisation kann erfindungsgemäß auch in Masse durchgeführt werden. Dies ist dadurch möglich, weil die Komplexe aus (a) und (b) mit den wasserlöslichen Monomeren verträglich werden, so daß während der Copolymerisation keine Phasentrennung auftritt.

Sofern man bei der Polymerisation die wasserunlöslichen Monomeren nicht in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und wasserunlöslichen Monomeren der Gruppe (b) in den Reaktor einbringt, kann man die wasserunlöslichen Monomeren (b) in eine wässrige Lösung von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen zudosieren und in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern der Polymerisation unterwer-

fen. Im Reaktionsmedium bilden sich aus den wasserunlöslichen Monomeren (b) und den darin anwesenden Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen Wirt/Gast-Komplexe aus, die die Herstellung einheitlicher Homo- und Copolymerisate 5 gestatten. Die Cyclodextrine können auch mit wasserlöslichen Monomeren Wirt/Gast-Komplexe bilden.

Die Polymerisate liegen gegebenenfalls in Form von Einschlußverbindungen vor bzw. können daraus gewonnen werden. Die Bildung von 10 Einschlußverbindungen aus den Polymeren und den Verbindungen der Komponente (a) ist reversibel. Nach der Polymerisation liegen die Polymerisate meistens separat von den Verbindungen (a) vor. Beispielsweise fallen Copolymerisate aus Acrylsäure mit Gehalten an wasserunlöslichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen 15 wie Stearylacrylat oder Polyisobuten von mehr als 20 Gew.-% aus der wässrigen Reaktionslösung aus. Sofern die Polymerisate nach der Herstellung in Form von Einschlußverbindungen vorliegen, können sie beispielsweise durch Zusatz von z.B. Netzmitteln wie ethoxylierten langkettigen Alkoholen zur Reaktionsmischung aus 20 den Einschlußverbindungen freigesetzt und isoliert werden. Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hydrophob modifizierten Polymerisate können beispielsweise als Verdickungsmittel, z.B. in kosmetischen Cremes oder Lotionen, als Komponente in Lackformulierungen, als Leimungsmittel für die Papierherstellung, als Beschichtungsmasse, als Klebstoff, als Waschmittelzusatz oder 25 als Dispergiermittel für Pigmente eingesetzt werden. Weiterhin können solche Polymere als Gerb-, Nachgerb-, Fettungs- oder Hydrophobiermittel für die Lederherstellung verwendet werden. Hydrophob modifizierte Polymerisate dienen außerdem als polymere 30 Emulgatoren, die eine feine Verteilung eines unpolaren Stoffes in einer polaren Phase stabilisieren. Vernetzte Polyacrylsäuren, die beispielsweise durch Copolymerisieren von Acrylsäure in Gegenwart mindestens eines Komplexes aus Cyclodextrin und einem wasserunlöslichen Vernetzer wie Divinylbenzol erhältlich sind, werden als 35 Superabsorber oder Verdickungsmittel für wässrige Systeme verwendet.

Beispiele

40 Herstellung von Komplex I

Herstellung eines Komplexes aus 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (DMCD) und N-Hexylmethacrylamid im Molverhältnis 1:1

45 6,4 g N-Hexylmethacrylamid wurden mit 50,0 g 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (DMCD) in 100 g Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur während 48 h gerührt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und das

11

resultierende Produkt getrocknet. Es wurde ein weißes Festprodukt in einer Ausbeute von 96 % erhalten.

Komplexe II - IX

5

Analog zur Herstellung von Komplex I wurden Komplexe von in der Tabelle angegebenen Monomeren mit DMCD im Molverhältnis 1:1 hergestellt.

10

Komplex	Monomer	Ausbeute [%]
II	n-Nonylmethacrylamid	95
III	n-Dodecylmethacrylamid	98
IV	n-Hexylmethacrylamid	96
15 V	N-Methacroylaminocaprinsäure	94
VI	N-Methacroylaminoundecansäure	95
VII	1-Dodecen	97
VIII	2,2,4-Trimethyl-1-penten	96
20 IX	2-Ethylhexylvinylether	97

Beispiel 1

Homopolymerisation von Komplex I

25

60,0 g des Komplexes I aus N-Hexylmethacrylamid/DMCD werden in 200,0 g Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 0,25 g Kaliumpersulfat und 0,10 g Kaliumpyrosulfit ($K_2S_2O_5$) gegeben. Unter Sauerstoffausschluß wurde die Mischung bei 50°C polymerisiert. Nach 24 h wurde das entstandene Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von 94 % erhalten.

30

Beispiele 2 bis 6

35

Homopolymerisate der Komplexe II bis VI wurden in Analogie zu Beispiel 1 hergestellt. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle angegeben.

40

Beispiel	Komplex	Ausbeute [%]
2	II	90
3	III	92
4	IV	97
45 5	V	96
6	VI	94

Beispiel 7

Copolymerisation von Komplex I mit Acrylsäure (1:1 molar)

- 5 60,0 g des Komplexes I aus N-Hexylmethacrylamid/DMCD und 2,8 g Acrylsäure werden in 200,0 g Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 0,25 g Kaliumpersulfat und 0,10 g Kaliumpyrosulfit ($K_2S_2O_5$) gegeben. Unter Sauerstoffausschluß wurde die Mischung bei 50°C polymerisiert. Nach 24 h trennte man das entstandene Polymerisat
10 ab und trocknete es. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von 91 % erhalten.

Beispiele 8-12

- 15 Die Komplexe II, V, VII, VIII und IX wurden in Analogie zu Beispiel 7 mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Monomeren polymerisiert.

20	Beispiel	Komplex	Monomer A	Monomer B	Ausbeute [%]
	8	II	Acrylsäure	-	88
	9	V	Acrylsäure	Maleinsäure*	94
	10	VII	Acrylsäure	Methacrylsäure*	86
25	11	VIII	Acrylsäure	-	90
	12	IX	Acrylsäure	-	89

* Die Mischung aus A und B wurde 1:1 molar zum Komplex eingesetzt, wobei das molare Verhältnis A:B = 2:1 betrug.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus wasserun-
5 löslichen Monomeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Mono-
meren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in
einem Verdünnungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und
die wasserunlöslichen Monomeren in Form von Komplexen aus
10 (a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen ent-
haltenden Verbindungen und
(b) wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C
15 wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren
im Molverhältnis (a) : (b) von 1 : 2 bis 10 : 1 einsetzt oder
die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 Mol, bezogen auf 1
Mol der Monomeren (b), an Cyclodextrinen und/oder Cyclodex-
20 trinstrukturen enthaltenden Verbindungen polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Monomere (b) C₂- bis C₃₀-Alkylester der Acrylsäure, C₁-
bis C₃₀-Alkylester der Methacrylsäure, C₂- bis C₃₀- α -Olefine,
25 C₁- bis C₂₀-Alkylvinylether, Styrol, Butadien, Isopren oder
deren Mischungen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Monomere (b) vernetzend wirkende Monomere einsetzt,
30 die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konju-
gierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Monomere (b) Butylacrylat, Laurylacrylat, Methylmeth-
35 acrylat, Stearylacrylat, Isobuten, Hexen-1, Diisobuten,
Dodecen-1, Octadecen-1, Polyisobuten mit 15 bis 35 Isobuten-
Einheiten, Styrol, Methylvinylether, Ethylvinylether, Octa-
decylvinylether oder deren Mischungen einsetzt.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
als vernetzend wirkende Monomere Divinylbenzol, Diallyl-
phthalat, Allylvinylether und/oder Diallylfumarat einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
45 net, daß man als wasserlösliche Monomere monoethylenisch
ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acryl-
amidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, N-Vinylfor-

14

mamid, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Alkali- oder Ammoniumsalze der genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren oder Mischungen der Monomeren untereinander einsetzt.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Monomere Acrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder die Alkalisalze der genannten Monomeren einsetzt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als Komponente (a) 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin einsetzt.
10. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlichen Polymerisate als Leimungsmittel für die Papierherstellung, als Beschichtungsmittel, als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme, als Waschmittelzusatz und als Verdickungsmittel in
20 kosmetischen Cremes oder Lotionen.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 96/03890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 18, 30 April 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 139788, "RADICAL BIPHASE POLYMERIZATION" page 11; column 1; XP002022407 see abstract & JP,A,58 168 603 (NIPPON STARCH REFINING CO. LTD.)	1
A	GB,A,932 389 (VINYL PRODUCTS LTD.) 24 July 1963	
A	EP,A,0 334 515 (CERESTAR HOLDING B.V.) 27 September 1989	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 1997

Date of mailing of the international search report

27.01.97

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fac (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 96/03890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 710 675 (ROHM AND HAAS CO.) 8 May 1996 see page 6, line 48 - page 6, line 54; claim 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 96/03890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-932389		NONE	
EP-A-334515	27-09-89	CA-A- 1333823 FI-B- 95280 JP-A- 1297401 US-A- 5004767	03-01-95 29-09-95 30-11-89 02-04-91
EP-A-710675	08-05-96	US-A- 5521266 AU-A- 3442395 CA-A- 2161620 FI-A- 954863 JP-A- 8208727 ZA-A- 9508846	28-05-96 09-05-96 29-04-96 29-04-96 13-08-96 25-07-96

Internas Jes Aktenzeichen
PCT/EP 96/03890

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 18, 30.April 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 139788, "RADICAL BIPHASE POLYMERIZATION" Seite 11; Spalte 1; XP002022407 siehe Zusammenfassung & JP,A,58 168 603 (NIPPON STARCH REFINING CO. LTD.) ---	1
A	GB,A,932 389 (VINYL PRODUCTS LTD.) 24.Juli 1963 ---	
A	EP,A,0 334 515 (CERESTAR HOLDING B.V.) 27.September 1989 ---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> | |
| <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> |
| <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> |
| <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> | <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> |
| <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> | <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
| <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist,</p> | |

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Januar 1997

27. 01. 97.

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 96/03890

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>EP,A,0 710 675 (ROHM AND HAAS CO.) 8.Mai 1996 siehe Seite 6, Zeile 48 - Seite 6, Zeile 54; Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichens
PCT/EP 96/03890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-932389		KEINE	
EP-A-334515	27-09-89	CA-A- 1333823	03-01-95
		FI-B- 95280	29-09-95
		JP-A- 1297401	30-11-89
		US-A- 5004767	02-04-91
EP-A-710675	08-05-96	US-A- 5521266	28-05-96
		AU-A- 3442395	09-05-96
		CA-A- 2161620	29-04-96
		FI-A- 954863	29-04-96
		JP-A- 8208727	13-08-96
		ZA-A- 9508846	25-07-96